

Corres. to USP 5,021,530

D1

(19)日本国特許庁(J・P)

(12)特 許 公 報(B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-76568

(24)(44)公告日 平成6年(1994)9月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F. I.	技術表示箇所
C 0 9 D 5/44	P R K	7211-4 J		
C 0 8 F 2/24	M C B	7442-4 J		
4/04	M E G	7242-4 J		

請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号	特願昭63-197056
(22)出願日	昭和63年(1988)8月9日
(65)公開番号	特開平2-47173
(43)公開日	平成2年(1990)2月16日

(71)出願人	999999999 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(72)発明者	山本 健治 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社技術本部内
(72)発明者	平木 忠義 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社技術本部内
(74)代理人	弁理士 小田島 平吉 (外2名)

審査官 鐘尾 みや子

(54)【発明の名称】 カチオン電着性ゲル化微粒子重合体の製造方法及び該重合体を含有するカチオン電着塗料組成物

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ビニル性二重結合と加水分解性アルコキシシラン基を含有する重合性不飽和ビニルシランモノマー、 (b) 分子内に少なくとも2個のラジカル重合可能な不飽和基を含有する重合性モノマー、 (c) ビニル性二重結合と水酸基を含有する重合性不飽和モノマー、及び (d) その他の重合性不飽和モノマーを、分子内にアリル基を含有するカチオン性反応性乳化剤を用いて乳化重合するに際し、重合開始剤として水溶性アゾアミド化合物を用いることを特徴とするカチオン電着性ゲル化微粒子重合体の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の方法によって得られるゲル化微粒子重合体を含有することを特徴とするカチオン電着塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

2

(産業上の利用分野)

本発明は、カチオン電着性ゲル化微粒子重合体の製造方法ならびに該ゲル化微粒子重合体を含有するカチオン電着塗料組成物に関するものであり、さらに詳細には、カチオン性反応性乳化剤および重合開始剤として水溶性アゾアミド化合物を用いて乳化重合せしめてなる、重合安定性良好な内部架橋された加水分解性アルコキシシラン基及び水酸基を含有するカチオン電着性ゲル化微粒子重合体の製造方法ならびに該ゲル化微粒子重合体を含有するカチオン電着塗料組成物に関するものである。

(従来技術)

粒子内の架橋反応によりゲル化された微粒子重合体及びその製造方法は従来から広く知られており、例えば少なくとも2個のエチレン性二重結合を含む架橋用単量体を含有する単量体混合物を水系で乳化重合せしめる方法

(英国特許967051号、特開昭63-63761号)、グリシジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸などを含有する単量体混合物を分散安定剤を用いて非水系で分散重合せしめると同時にこれらの官能基を反応せしめることにより得る方法(特公昭57-34846号)などである。

特に、水系でアルコキシシランモノマーを用いて製造する方法としては、アルコキシシランモノマーと他のモノマーの混合物を水系媒体中で非反応性界面活性剤を用いて乳化重合することにより得る方法(特開昭60-181173号)、アルコキシシランモノマー、(メタ)アクリル酸およびその他のモノマーを共重合した後水分散せしめてアルミ建材用つや消し電着塗膜を得る方法(特開昭59-67396号)、アルコキシシラン基とカルボキシル基とを含有するアクリル重合体とコロイド状シリカを組み合わせた水溶液組成物(特公昭61-47178号)、アルコキシシラン基とカチオン性基を含有するアクリル共重合体を水分散化し、粒子内架橋せしめることにより得る方法(特願昭62-54141号)等が提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

従来の方法によつて得られるゲル化微粒子重合体は、塗料組成物に添加されてレオロジー特性や物理特性に影響を及ぼし、その結果塗料のスプレー効率、塗膜のたれ防止、金属性顔料のパターンコントロール等の改善に寄与する。

他方、自動車工業の中心に広く用いられているカチオン電着塗料は、それ自体防食性に優れたものであるが、被塗物のエツジ部の塗装膜厚が厚くならずエツジカバー性が劣るという欠点があり、その改良が望まれている。そこで、本発明者らは上記問題点を解決するため、カチオン電着塗料に前記したゲル化微粒子重合体を適用すべく検討を行なったが、従来公知のゲル化微粒子重合体は多くは非水系分散物であるか、或いは水系分散物であつたとしても非反応性界面活性剤を用いて乳化重合して得らるアニオン系もしくはノニオン系分散物であつて、カチオン電着塗料には用いることが通常困難である。たとえば、このものがカチオン電着塗料に適用できたとしても電着浴の安定性、電着特性、塗膜の耐水性、防食性を損ない、この分野の実用に耐え得ないものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らはカチオン電着塗料のレオロジーコントロール剤として有用なカチオン電着性ゲル化微粒子重合体を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、アルコキシシラン基と水酸基及びカチオン性基を有する内部架橋ゲル化微粒子重合体が前記問題点の解決に極めて有効であることを見出した。またこのものはカチオン電着性を有し、カチオン電着塗料に添加しても浴安定性、電着特性を損なうことがなく、また焼付時にはアルコキシシラン基の加水分解によつて生成したシラノール基が該シラノール基同志および水酸基と縮合して粒子間架橋およびベース樹脂との架橋が行なわれ、塗膜の耐水性、防食性、塗面平滑

性を損なうことなく、カチオン電着塗膜のハジキ防止やエツジカバー性、付着性、耐チツピング性の向上に極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

かくして、本発明に従えば、

(a) ビニル性二重結合と加水分解性アルコキシシラン基を含有する重合性不飽和ビニルシランモノマーと、

(b) 分子内に少なくとも2個のラジカル重合可能な不飽和基を含有する重合性モノマーと、

10 (c) ビニル性二重結合と水酸基を含有する重合性不飽和モノマー及び

(d) その他の重合性不飽和モノマー

を分子内にアリル基を含有するカチオン性反応性乳化剤を用いて乳化重合するに際し、重合開始剤として水溶性アゾミド化合物を用いることを特徴とする重合安定性良好なカチオン電着性ゲル化微粒子重合体の製造方法ならびに該ゲル化微粒子重合体を含有するカチオン電着塗料組成物が提供される。

本発明において、カチオン電着性ゲル化微粒子重合体を構成するモノマーは、

20 (a) ビニル性二重結合と加水分解性アルコキシシラン基を含有する重合性不飽和ビニルシランモノマー

(b) 分子内に少なくとも2個のラジカル重合可能な不飽和基を含有する重合性モノマー

(c) ビニル性二重結合と水酸基を含有する重合性不飽和モノマー

(d) 上記以外の重合性不飽和モノマー

である。

上記(a)のビニルシランモノマーは、下記一般式

30 R_3SiX

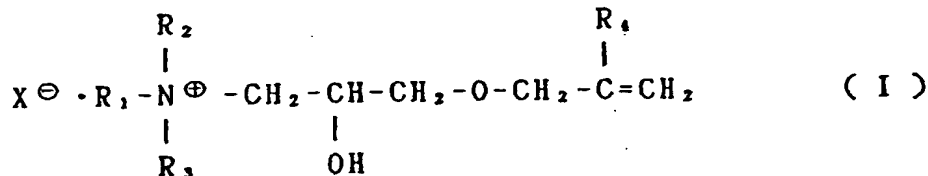
で表わされる化合物である。式中、Xは γ -メタクリルオキシプロピルの如きビニル基のグループを表わし、Rはアセトキシまたはアリコキシ基で1~8個の炭素原子を有するグループを表わす。このようなアルコキシ基の例としては、メトキシ、エトキシ、プロボキシ、ブトキシ、イソブトキシ、ペントオキシ、ヘキサオキシなどのほか、メトキシメトキシ、エトキシメトキシ、アルコキシアリルオキシ、エトキシフエノキシなどが挙げられる。好ましいRは、メトキシまたはエトキシ基である。

40 このシランモノマーは技術的に知られ、製造されている。その例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトオキシシラン類があるが、これらのうちで最も好ましいのは γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランである。

前記(b)の分子内に少なくとも2個のラジカル重合可能な不飽和基を含有する重合性モノマーとしては、多価アルコールの重合性不飽和モノカルボン酸エステル、多塩基酸の重合性不飽和アルコールエステル及び2個以上

のビニル基で置換された芳香族化合物などがあり、それらの例としては、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールアリロキシジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタングジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタングジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパンジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメテート、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレートおよびジビニルベンゼンなどが挙げられる。

前記(c)のビニル性二重結合と水酸基を含有する重合性不飽和モノマーは、ゲル化微粒子重合体中に水酸基を導入するモノマー成分であり、水酸基はゲル化微粒子重



(式中、R₁は置換基を有してもよい炭素数8~22の炭素水素基を、R₂およびR₃は炭素数1~3のアルキル基を、R₄は水素原子またはメチル基を示し、X[⊖]は1価の陰イオンを示す。)

で表わされる第四級アンモニウム塩を含有する反応性乳化剤がある。このものは公知であり(特開昭60-78947号)、ラテムルK-180(商品名、花王株式会社製)として市販されている。本発明では重合中徐々に重合体に

合体を製造するときの親水基もしくは分散粒子間の架橋反応の官能基の働きをする。該不飽和モノマーの例としては2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

前記(d)のその他の重合性不飽和モノマーはゲル化微粒子重合体を構成する残りの成分であり、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどの(メタ)アクリル酸のアルキル(C₁~C₁₈)エステル; スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族モノマー; (メタ)アクリル酸のアミド化合物; (メタ)アクリロニトリル; などの通常のアクリル樹脂の合成に用いられる公知のモノマーを使用することができる。これら(d)の単料体は、所望の特性に応じて適宜選択され、それぞれ単独で用いてもよく、あるいは、2種またはそれ以上を組み合わせ使用することができる。

本発明におけるゲル化微粒子重合体を構成する前記モノマー(a)~(d)の配合割合は、

(a) モノマー: 1~30重量%、好ましくは3~20重量%

(b) モノマー: 1~30重量%、好ましくは3~20重量%

(c) モノマー: 1~30重量%、好ましくは3~20重量%

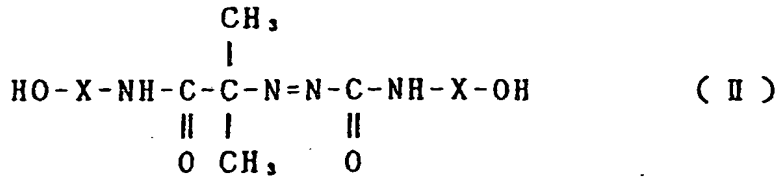
(d) モノマー: 10~97重量%、好ましくは40~91重量%

の範囲である。

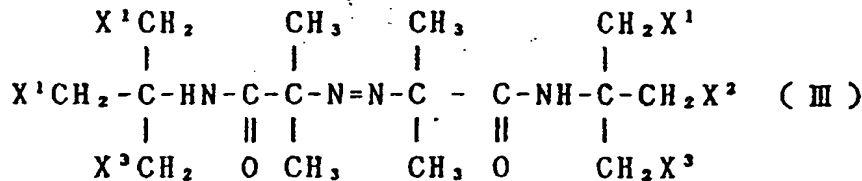
本発明に用いる分子内にアリル基を含有するカチオン性反応性乳化剤としては、代表的なものとして次式(I)

取り込まれてゆくカチオン性反応性乳化剤が適しており、中でも比較的低反応性の基であるアリル基を含有するカチオン性反応性乳化剤であれば前記したのに限定されることなく広く包含される。また、アリル基を含有するカチオン性反応性乳化剤の使用量は通常ゲル化微粒子重合体固形分100重量部に対して0.1~30重量%好ましくは0.5~5重量%範囲で用いるのがよい。

本発明に用いる重合開始剤としては下記一般式



(式中、Xは炭素原子数2～12個の直鎖または分岐鎖アルキレン基を表わす)



(式中、X¹、X²及びX³は少なくとも1個が水酸基、他は水素を表わす)

で示される水溶性アゾアミド化合物が特に適している。これらのものは公知であり(特開昭61-218618号、特開昭61-63643号)、VAシリーズ(商品名、和光純薬工業株式会社製)

として市販されている。重合開始剤の必要使用量は、当該技術分野において明らかである。一般的に、最適必要量はゲル化微粒子重合体固形分100重量部に対して0.1～1.5重量部である。

上記(a)～(d)の不飽和モノマーの共重合体は、アクリル共重合体を製造するためのそれ自体公知の方法である乳化重合法によつて行なうことができる。上記のモノマー混合物を水媒体中でアリル基を含有するカチオン性反応性乳化剤及び水溶性アゾアミド化合物重合開始剤の存在下に通常約50～約100℃の反応温度において約1

～約20時間反応を続けることにより行なうことができる。本発明によるカチオン電着性ゲル化微粒子重合体は、通常その水分酸液は総重量に基づいて約10～40重量%の樹脂固形分含量を有する。ゲル化微粒子重合体の粒径は、500nm以下、好ましくは10～300nm、より好ましくは50～100nmである。粒径の調整は分子内にアリル基を含有するカチオン性反応性乳化剤の量を調節することによつて行なうことができ、容易に所望の範囲のものを得ることができる。

(作用及び効果)

本発明のカチオン電着性ゲル化微粒子重合体は、通常のカチオン電着塗料に添加すれば、凝集、異上電着、沈降などの問題を引き起こすことなく、共電着され、ゲル化微粒子重合体は電着塗膜の加熱硬化時における流動調整剤的作用を行ない、すぐれたハジキ防止効果やエツジ部をカバリング効果を発揮する。また塗膜はマイクロ分離構造を形成して塗膜物性の大きな改良効果をもたらす。

(実施例)

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

部及び%はそれぞれ重量部及び重量%を示す。

実施例1

攪拌装置、温度計、冷却管及び加熱マントルを備えた1ℓフラスコに、脱イオン水3507.5部及びラテムルK-180(花王株式会社製、25%水溶液)80部を入れ、攪拌しながら90℃まで昇温した。これに重合開始剤であるVA-086(和光純薬工業株式会社製)12.5部を脱イオン水500部に溶解した水溶液混合物の20パーセントを加えた。15分後に下記モノマー混合物の5パーセントを加えた。

スチレン	430部
n-ブチルアクリレート	440部
1,6-ヘキサジオールジアクリレート	40部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	40部
KPM-503*	50部

※ア-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業製)

ついで、さらに30分間攪拌した後、残りのモノマー混合物及び重合開始剤水溶液の滴下を開始した。モノマー混合物は3時間で、重合開始剤水溶液は3、5時間でそれぞれ供給し、重合温度を90℃に保った。重合開始剤水溶液の滴下終了後も30分間加熱して90℃に保ったのち室温に冷却し、濾布を用いて濾過し取り出した。かくして固形分20%、pH3.7、90cpsの粘度(BM型回転粘度計、No.2スピンドル)、平均粒径71nm(コールター社ナノサイザーN-4で測定)のゲル化微粒子重合体を得た。

実施例2

実施例1と同様の処方で、重合開始剤としてVA-080

(和光純薬工業株式会社製)、モノマー混合物として下記モノマー混合物を用い、表-1に示す性質を有するゲル化微粒子重合体を得た。

スチレン	430部
n-ブチルアクリレート	440部
1,6-ヘキサジオールジアクリレート	40部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	40部
KBM-503	50部

比較例1

1 ℓ フラスコ中への仕込み物を脱イオン水3555.8部及びカチオン系非反応型界面活性剤であるコータミン86Pコンク（ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、花王株式会社製、63%水溶液）31.7部に変更した以外は実施例1と同様の処方により、表-1に示す性質を有するゲル化微粒子重合体を得た。

比較例2

重合開始剤をV-50（2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）ジハイドロクロライド、和光純薬工業株式会社製）に変更した以外は実施例1と同様の処方により乳化重合を行なったところ、モノマー滴下途中で系は凝集し、ゲル化微粒子重合体は得られなかった。

比較例3

モノマー混合物として下記モノマー混合物を用いた以外は実施例1と同様の処方により、表-1に示す性質を有する微粒子重合体を得た。

スチレン	450部
n-ブチルアクリレート	460部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	40部
KBM-503	50部

比較例4

モノマー混合物として下記モノマー混合物を用いた以外は実施例1と同様の処方により、表-1に示す性質を有するゲル化微粒子重合体を得た。

スチレン	450部
n-ブチルアクリレート	460部
1,6-ヘキサジオールジアクリレート	40部
KBM-503	50部

比較例5

モノマー混合物として下記モノマー混合物を用いた以外は実施例1と同様の処方により、表-1に示す性質を有するゲル化微粒子重合体を得た。

スチレン	460部
n-ブチルアクリレート	460部
1,6-ヘキサジオールジアクリレート	40部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	40部

表 - 1

	実施例2	比較例1	比較例3	比較例4	比較例5
固形分濃度(%)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
pH	3.8	3.7	3.9	4.3	3.8
粘度(cps) ^{*1}	150	150	1000	3300	20
平均粒子径(nm) ^{*2}	69	65	73	71	75

*1 BM型回転粘度計、No2またはNo3スピンドル

*2 コールター社ナノサイザーN-4で測定

応用例1

ポリアミド変性エポキシ樹脂及び完全ブロックしたジイソシアネートからなる固形分35%のカチオン電着用クリ

アエマルジョン（関西ペイント社製商品名、エレクトロン9450）572部に実施例1で得た固形物20%のゲル化微粒子重合体75部及び固形分43%の下記の顔料ペーストA139.4部を攪拌しながら加え、脱イオン水588.5部で希釈してカチオン電着塗料を得た。

	顔料ペーストA	顔料ペーストB
変性エポキシ樹脂	5	5
酸化チタン	14	28
精製クレー	10	15
シリカ	—	5
カーボンブラック	1	2
脱イオン水	39.7	72.9
合計	69.7	127.9

応用例2

応用例1において、ゲル化微粒子重合体として実施例2で得た分散液を75部使用する以外は、同様の方法でカチオン電着塗料を得た。

応用例3

応用例1においてゲル化微粒子重合体として比較例1で得た分散液を75部使用する以外は、同様の方法でカチオン電着塗料を得た。

応用例4

応用例1において微粒子重合体として比較例3で得た分散液を75部使用する以外は、同様の方法でカチオン電着塗料を得た。

応用例5

応用例1においてゲル化微粒子重合体としては比較例4で得た分散液を75部使用する以外は、同様の方法でカチオン電着塗料を得た。

応用例6

応用例1においてゲル化微粒子重合体として比較例5で得た分散液を75部使用する以外は、同様の方法でカチオン電着塗料を得た。

応用例1～6で得たカチオン電着塗料中に、パールボンド#3030（日本パーカライジング（株）製、リン酸亜鉛系）で化成処理した0.8×300×900mmの冷延ガル鋼板

（端面と平坦部との角度が45度）を浸漬し、それをカソードとして電着塗装を行なった。電着塗装条件は、電着塗料浴温30℃、pH6.5、電圧300Vであり、膜厚（乾燥膜厚に基づいて）20μmの電着塗膜を形成し、電着後塗膜を水洗し、185℃、20分間焼付を行なった。この塗装板の性能試験結果を後記表-2に示す。また、塗膜溶融粘度の測定結果も表-2に示す。

〔性能試験方法〕

（※1）塗膜溶融粘度

焼付時の電着塗膜溶融粘度を転球式粘度測定法（JIS-Z-0237に準ずる）との対比により引っかかり傷跡の熱流動外観から評価した。数値は最低時の粘度（センチポイ

ズ)を示す。

(※2) 端面被覆性

平坦部の硬化膜厚が $20\mu\text{m}$ となる条件で、エッジ部角度 45° を有する鋼板に電着塗装し、所定の焼付条件で硬化させて試験板を作成する。試験板のエッジ部が垂直になる様にソルトスプレー装置にセットし、JIS-Z-2371塩水フナム試験により168時間後のエッジ部の防食性を評価する。

◎：サビ発生全くなし

○：サビわずかに発生

×：さび著しく発生

(※3) 塗面の平滑性

電着塗面の仕上り性を目視で評価する。

○：良好

△：ほぼ良好

△：やや不良

(※4) 耐衝撃性

JIS-K-5400-1979 6、13、3B法に準じて、 20°C の雰囲気下において行なう。重さ500g、撃心の先端半径1/2インチの条件で塗膜損傷を生じない最大高さを示す(cm)。50cmを最高値とした。

(※5) 耐チツピング性

焼付電着塗装板に、さらに熱硬化性の中塗り塗料および上塗塗料を塗装し、加熱硬化したものについて下記の試験を行なう。

①試験機器:Q-G-R グラベロメーター (Qパネル会社製品)

②吹付けられる石: 直径約15~20mmの碎石

③吹付けられる石の容量: 約500ml

④吹付けエア圧力: 約 $4\text{kg}/\text{cm}^2$

⑤試験時の温度: 約 20°C

試験片を試験片保持台にとりつけ、約 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ の吹付けエア圧力で約500mlの碎石を試験片に発射せしめた

後、その塗面状態を評価した。塗面状態は目視観察し、下記の基準で評価する。

(評価)

◎(良): 上塗り塗膜の一部に衝撃によるキズが極く僅か認められる程度で、電着塗膜の剥離を全く認めず。

△(やや不良):

上塗りおよび中塗り塗膜に衝撃によるキズがみられしかも電着塗膜の剥れが僅かに認められる。

10 △(不良): 上塗りおよび中塗り塗膜に衝撃によるキズが多く認められ、しかも電着塗膜の剥れもかなり認められる。

(※6) 温水浸漬2次付着性

40°C の水に20日間浸漬した後、JIS-K-5400-1979

6.15に準じて塗膜にビバン目を作り、その表面に粘着セロハンテープを粘着し、急激に剥した後の塗面を評価する。

◎: 異常なく良好

△: ゴバン目の縁が僅かにハガれる程度

20 ×: ゴバン目の一部分がハガれる

表 - 2

試験項目	応用例					
	1	2	3	4	5	6
塗膜溶融粘度 ^{*1)}	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁵	10 ²	10 ⁴	10 ²
端面被覆性 ^{*2)}	◎	◎	○	○	○	×
塗面平滑性 ^{*3)}	○	○	△	△	△	○
耐衝撃性(cm) ^{*4)}	50	50	50	40	20	20
耐チツピング性 ^{*5)}	◎	◎	△	△	△	△
温水浸漬2次付着性 ^{*6)}	◎	◎	△	○	×	○